Ueber

Tetrahydro - α - Naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Max Althausse

aus Wiesbaden.

Prov. Hessen-Nassau.

München, 1888.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber

Tetrahydro - α - Naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Max Althausse.

aus Wiesbaden.

Prov. Hessen-Nassau.

München, 1888.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. E. Bamberger, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer für das Interesse und die Teilnahme, die er stets meinen Arbeiten schenkte, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0228

Einleitung.

In einer erst kürzlich aus dem chemischen Laboratorium zu München hervorgegangenen Arbeit [1]) ist darauf hingewiesen worden, dass β = Naphtylamin unter gewissen Umständen 4 Atome Wasserstoff zu addieren vermag, und dass diese in der Zusammensetzung der Base so wenig hervortretende Aenderung eine bis zur Unkenntlichkeit sich steigernde Umwandlung ihres chemischen Charakters bewirkt. Nach Aufnahme der 4 Wasserstoffatome und der hiemit verbundenen Sprengung zweier doppelten Bindungen erinnert keine der früheren Eigenschaften mehr an eine aromatische Abstammung der Körper, erscheint uns vielmehr als ein Derivat der Fettsäurereihe. Ich erinnere blos an die bedeutende Affinitätsgrösse der hydrierten Base, welche bei allen Reactionen, bei denen sie sich zu äussern Gelegenheit hat, hervortritt, an das Verhalten gegen Diazokörper, durch welche keine Farbstoffe sondern ölige Condensationsproducte entstehen, die den ausgesprochenen Charakter aliphatischer Diazoamidorverbindungen besitzen, und endlich an ihre Unfähigkeit, mit salpetriger Säure Diazoderivate zu erzeugen. Gerade diese letztere Reaction ist im stande, den grossen Unterschied zwischen dem β-Naphtylamin und der hydrierten Base besonders klar hervortreten zu lassen, indem es nicht gelungen ist, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf

[1]) Bamberger und Müller Berl. Ber. XXI. 847, 1112.

die Hydrobase, den Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe zu bewerkstelligen.

Vollständig anderer Natur nun sind die unter denselben Bedingungen beobachteten Erscheinungen bei dem isomeren-α-Naphtylamin. Dasselbe nimmt ebenfalls unter denselben Verhältnissen 4 Wasserstoffatome additionell auf und erzeugt damit eine Hydrobase in Form eines wasserhellen, dickflüssigen, öligen Produktes, allein von einer so durchgreifenden Aenderung im chemischen Charakter, welche für die β-Base so charakteristisch ist, kann hier keine Rede sein. Der aromatische Charakter bleibt bei der neuen Hydrobase vollständig erhalten, der Zusammenhang mit der Muttersubstanz wird durch keine der vorgenommenen Reactionen aufgehoben. Wohl ist ein Einfluss der additionell eingetretenen 4 Wasserstoffatome auch bei der hydrierten Base erkennbar, allein er beschränkt sich fast ausschliesslich auf physikalische Eigenschaften: auf Krystallformen, Schmelz- und Siedepunkte, und wo es sich um Farbstoffe handelt, auf Farbennüancen, die in einer demnächst erscheinenden Abhandlung von Bamberger und Bordt näher beschrieben werden. Die chemische Signatur bleibt dieselbe.

Ein gesammtes klares Bild, welches im Allgemeinen das Verhalten des α-Tetrahydronaphtylamin wiederzugeben bestimmt ist, wird also im Grossen und Ganzen, dieselben Züge tragen, welche wir vom gewöhnlichen α-Naphtylamin kennen: die hydrierte Base besitzt nicht, — wenigstens nicht qualitativ nachweisbar — stärkere Affinitätsgrösse wie dieses. Sie ist ohne ammoniakalischen Geruch, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, und vermag nicht Kohlensäure zu fixieren. Ferner ist sie nicht im stande, — wie das Isomere der β-Reihe — schon bei niederer Temperatur mit Schwefelkohlenstoff in Reaction zu treten unter Bildung eines Sulfocarbaminates, sondern zeigt alle Merkmale aromatischer Basen, indem sie erst beim Erhitzen den betreffenden geschwefelten Harnstoff erzeugt. Auch ist sie leicht der Combination mit Diazoverbindungen zugänglich unter Bildung hydrierter Azo-

farbstoffe, deren Nüance sich in gesetzmässig bestimmter Weise von denen der correspondierenden α - Naphtylaminfarbstoffe unterscheidet. Durch salpetrige Säure wird sie unter denselben Bedingungen bei Wahrnehmung derselben Reactionserscheinungen wie die Basen der Benzolreihe in ein Hydroderivat übergeführt, in welchem man leicht alle Charaktere normaler Diazoverbindungen wiederfindet: die Explosivität, die Zersetzbarkeit unter Stickstoffentwickelung, die Erscheinungen der Sandmeier'schen Reaction und die Combinationsfähigkeit mit Basen und Phenolen u. s. w.

Man darf sich daher nicht wundern, dass auch das auf gewöhnlichem Wege mittels Natriumnitrit aus der Hydrobase zu gewinnende Tetrahydro - α - Naphtol ein getreues Abbild des α - Naphtols darstellt, dass es wie dieses von Alkalien aufgenommen und durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird, dass es mit Diazokörpern combinirt werden kann, und so zum geeigneten Ausgangspunkt einer ganzen Reihe von alkalilöslichen Farbstoffen wird, deren Nüance — verglichen mit denjenigen der α - Naphtolfarbstoffe — durch dasselbe Gesetz bestimmt wird, welches oben für die Hydronaphtylaminfarbstoffe angedeutet wurde.

Es scheint nach dem Gesagten fast selbstverständlich, dass auch alle übrigen Derivate der hydrierten Base die Familienähnlichkeit mit ihrem wasserstoffärmeren Verwandten nicht verläugnen. Und in der That ist diese Beziehung eine so leicht wahrnehmbare und nachweisbare, dass bei vielen Reactionen sowohl physikalische wie chemische Eigenschaften der neuen darzustellenden Körper aus dem Verhalten der entsprechenden nicht hydrierten Derivate des α - Naphtylamin's im Voraus angedeutet werden konnten.

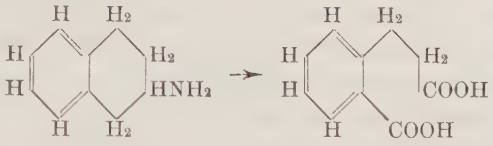
Suchen wir nach dem Grunde, warum zwei nur durch die Stellung einer sie näher charakterisierenden Gruppe verschiedene Körper in ihrem Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff so bedeutende Verschiedenheiten zeigen, so müssen wir die Stellungsisomerie einzig nur allein als Grund hierfür anerkennen. Die beiden isomeren Naphtylamine sind ein schlagendes Bei-

spiel für die Thatsache, dass die chemischen Reactionen sowie die besonderen Eigentümlichkeiten eines Körpers als Funktionen erscheinen von seiner inneren molekularen Structur. Bei vorliegender Arbeit ist weniger das Interesse bestimmend gewesen, überhaupt diese neuen Derivate kennen zu lernen, als der Wunsch, den Nachweis der Gültigkeit jener oben angeführten Beziehungen über ein umfassenderes Gebiet auszudehnen, und dadurch dem Gesetze, durch welches die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Constitution der Verbindung geregelt wird, eine möglichst breite und solide Grundlage zu geben.

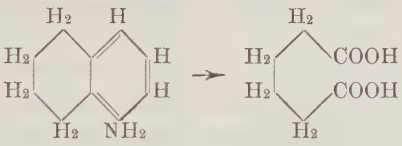
Das oben in kurzen Zügen entworfene Bild von dem verschiedenartigen Verhalten der beiden Naphtylamine bedarf in einem Punkte jedoch noch einer Richtigstellung. Es wurde hervorgehoben, dass die β-Base nach der Hydrierung ganz andere Eigenschaften besitze als wie vorher und dass im Gegensatze hierzu die α-Hydrobase ihrem Charakter als aromatisches Amid treu geblieben sei. So ganz lässt sich der Einfluss der additionellen Wasserstoffatome in chemischer Beziehung denn doch nicht läugnen. Was in der kürzlich erfolgten Veröffentlichung über die Aenderung der molekularen Festigkeitsverhältnisse bei der Oxydation von der β-Base gesagt ist, gilt auch für die isomere α-Base. Am besten lässt sich der Einfluss der Wasserstoffatome, und die hiermit verbundene Aenderung im chemischen Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erkennen. Die molekularen Festigkeitsverhältnisse sind durch den Process der Hydrierung wesentlich andere geworden. In der β-Reihe sind nach Bamberger[1]) und Müller die Oxydationserscheinungen diese: Bei der Oxydation des β-Naphtylamins ist zugleich mit der Sprengung des einen Benzolkernes auch ein Lostrennen von 2 Kohlenstoffatomen verbunden: es entsteht Phtalsäure. Nach dem Process der Hydrierung findet diese letztere Erscheinung nicht mehr statt, oder wenigstens nur secundär. Die Festigkeit des Moleküls scheint so-

[1]) Bamberger und Müller, Berl. Ber. XXI 847.

mit eine grössere geworden zu sein. Oxydierende Agentien vermögen nur noch eine Spaltung des einen Ringes hervorzurufen, während die Anzahl der Kohlenstoffatome intact bleibt. Es resultiert eine Orthocarbonhydrozimmtsäure:



Auch α-Naphtylamin öffnet wie bekannt bei der Oxydation den einen seiner zwei Ringe, und zwar stets den stickstoffhaltigen, und es wird unter Verlust von 2 Kohlenstoffatomen zu Phtalsäure oxydiert. Das α-Tetrahydronaphtylamin dagegen büsst 4 Kohlenstoffatome des einen Benzolkernes, und zwar auch hier des stickstoffhaltigen Kerns, ein, der übrige Teil wird ohne weitergehende Zersetzung aufgespalten, und es resultiert die normale Dicarbonsäure der 6. Reihe, die Adipinsäure:



Diese höchst interessante Erscheinung, bei der aus einem Benzolkern eine offene Kohlenstoffkette unter Beibehaltung sämmtlicher 6 Kohlenstoffatome des ursprünglichen Systems entsteht, ist bisher erst ein einziges Mal beobachtet worden. An anderer Stelle soll auf diese interessante Thatsache näher eingegangen werden.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich nun zweierlei: die Unähnlichkeit der beiden isomeren Tetrahydroverbindungen, welche übrigens auch in den physikalischen Eigenschaften, im Geruche, im spec. Gew. u. s. w. zu Tage treten, und infolge davon die Verschiedenartigkeit der Beziehungen, durch welche ein jedes von ihnen mit seiner Muttersubstanz verknüpft wird. Als zunächstliegende Ursache dieser Erscheinungen können wir nur eine verschiedenartige Verteilung der zugeführten Wasser-

stoffatome in den beiden Isomeren annehmen. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse und somit auch eine Aufklärung der Constitutionsfrage musste von vorneherein nicht leicht erscheinen, da allgemein gültige Reactionen hydrierter aromatischer Körper, vermöge deren man einen Einblick in ihre molekulare Structur erhält, überhaupt noch nicht bekannt waren. Zwar wurde vor einiger Zeit darauf von v. Baeyer[1]) aufmerksam gemacht, dass total hydrierte Körper von den partiell hydrierten sich in ihrer Bromadditionsfähigkeit unterscheiden. Doch stand diese bei der Tetrahydroterephtalsäure und der Hydrophtalsäure beobachtete Erscheinung noch zu vereinzelt da, um sie zur Diagnose partiell hydrierter Körper zu verwenden. Bei ihren Untersuchungen über hydrierte Kohlenwasserstoffe mussten Bamberger und Lodter[2]) sehr den Mangel an charakteristischen Reactionen dieser Körperklasse empfinden. Den vereinten Bemühungen Beider ist es gelungen, unter Zugrundelegen der von v. Baeyer beobachteten Thatsachen eine Methode auszuarbeiten, vermöge deren man leicht und schnell den chemischen Ort additioneller Wasserstoffatome in aromatischen Substanzen ermitteln kann. Aus zahlreichen an hochmolekularen Kohlenwasserstoffen vorgenommenen Untersuchungen wurde folgende Gesetzmässigkeit erkannt: Ist ein Körper partiell hydriert, d. h. sind die dem Molekül incorporierten Wasserstoffatome so verteilt, dass die Anordnung der doppelten und einfachen Bindungen nach dem Schema

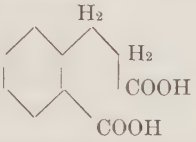
stattfindet, so reagiert er mit Brom in der Weise, dass sich ein Additionsproduct bildet, welches alles aufgenommene Brom mit grösster Leichtigkeit beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Form von Bromwasserstoffsäure wieder abspaltet. Die vollständig hydrierten Körper, deren Constitution der Formel

[1]) Berl. Ber. XVIII 1807, 1810.

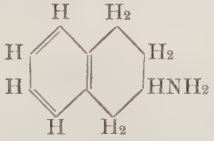
[2]) Berl. Ber. XXI. 886.

entspricht, die also einen tertiären und einen secundären Ring besitzen, reagieren in anderer Weise. Zwar sind bei den Erscheinungen der Bromaddition auch noch secundäre Vorgänge beobachtet worden, bei welchen das Brom anders als additionell zu wirken scheint, doch wird dadurch die Erkenntnis der Bromaufnahme in keiner Weise nachteilig beeinträchtigt.

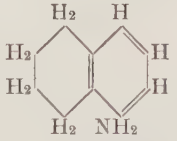
Auf Grund der Bambergerschen Reaction, sowie durch das Ergebnis der Oxydation, welche unter Bildung der Orthocarbonhydrozimmtsäure



verlief, ist früher festgestellt worden, dass das β-Tetrahydronaphtylamin sämmtliche 4 additionelle Wasserstoffatome in einem Kerne, in dem amidohaltigen trägt. Nach denselben Methoden ist auch im α-Tetrahydronaphtylamin der Ort der aufgenommenen Wasserstoffatome bestimmt worden. Dieselben suchen in diesem Falle sämmtlich den stickstofffreien Benzolring auf, so dass die beiden hydrierten Substanzen sich wesentlich in ihrer Constitution unterscheiden. Ein Blick auf die nachstehenden Formeln der beiden Isomeren, in welchen sich ihr Verhalten abspiegelt,



β-Tetrahydronaphtylamin.



α-Tetrahydronaphtylamin.

genügt zum Verständnis der in dieser Abhandlung mitgeteilten Thatsachen.

Abgesehen von der verschiedenartigen Stellung der Amidogruppe, scheint die eine Base das Spiegelbild der

anderen zu sein. Es ist zunächst nicht einzusehen, warum nicht in beiden Fällen, da doch unter denselben Bedingungen die Versuche stattfanden, die 4 Wasserstoffatome denselben Kern aufsuchten, dass eine β-Verbindung entstand, welche die 4 Wasserstoffatome wie das α-Isomere in dem amidofreien Ring enthielt, und umgekehrt eine α-Verbindung, die analog dem β-Isomeren die Wasserstoffatome angeordnet enthielt. Die Möglichkeit, dass solche Körper existieren oder dargestellt werden können, darf nicht bezweifelt werden. Ebenso berechtigt ist dann auch die hiermit verbundene Schlussfolgerung, dass die analog hydrierten Isomeren auch dieselben Erscheinungen, denselben chemischen Charakter zeigen, dass also mit anderen Worten ein im amidhaltigen Ring hydriertes α-Tetrahydronaphtylamin den Charakter aliphatischer Amidoverbindungen trägt, während ein β-Hydroderivat, welches alle Wasserstoffe im amidofreien Kerne enthält, seiner Natur als aromatisches Amin treu bleiben müsste. Und in der That hat ein Versuch diese Ansicht bestätigt. Führt man nämlich dem α_1-α_3 Naphtylendiamin[1]) durch die vermittelnde Wirkung des Natriums in der bekannten Art und Weise Wasserstoff aus Amylalkohol zu, so erhält man eine Hydrobase, welche teilweise die Funktion der gewöhnlichen aromatischen Basen, teilweise diejenigen des β-Tetrahydronaphtylamins zeigt, obwohl beide Amidgruppen, was man mit aller Strenge bewiesen hat, die α-Stellung einnehmen. Diese Thatsache nun beweist, dass auch Naphtalinbasen, deren basischer Complex in der α-Stellung steht, durch den Process der Hydrierung ihren Typus ändern können.

Der chemische Charakter einer Verbindung, welche additionell Wasserstoff aufgenommen hat, bestimmt sich also nicht, — was von vornherein nicht ausgeschlossen war — nach der Stellung der Amidogruppe, sondern nach der jeweiligen Verteilung der hinzutretenden Wasserstoffatome, und zwar ist es hier massgebend für den Charakter der

[1]) Bamberger und Abrahall Privatmittlg.

entstehenden Verbindung, ob eines dieser Wasserstoffatome dasjenige Kohlenstoffatom aufsucht, welches mit der Amidogruppe beladen ist. Is dies der Fall, so ändert sich der Typus der Verbindung. Im anderen Falle bleibt er bestehen.

Tritt zur Amidogruppe ein Wasserstoffatom hinzu, so entsteht die charakteristische Gruppe

$$<C<\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}$$

welche als Trägerin der aliphatischen Funktionen hydrierter aromatischer Basen zu betrachten ist.

Experimenteller Teil.

Da ein mit Zinkstaub und Natronlauge angestellter Versuch, die Base zu hydrieren ohne Erfolg blieb, so wurde bei allen folgenden Versuchen die Hydrierung mit Natrium in einer auf Siedetemperatur erhitzten alkoholischen Lösung von gewöhnlichem α-Naphtylamin vorgenommen. Zur Bestimmung einer möglichst quantitativen Ausbeute sowie auch zur Auffindung der bequemsten Methode wurden die zahlreich angestellten Versuche in der Weise geändert, dass einmal das Lösungsmittel durch ein anderes ersetzt, ein andermal wieder die Mengenverhältnisse eine Abänderung erfuhren u. s. w.

Die Hauptphasen dieser Versuchsreihe sind folgende:

Versuch I.

15 gr gewöhnliches α-Naphtylamin wurden in einem geräumigen Kolben in 100 gr Aethylalkohol gelöst und in die siedend heisse Flüssigkeit von Zeit zu Zeit kleine Stückchen sorgfältig gereinigten Natriums geworfen. Nach beendeter Reaction wurde die Masse in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, der Alkohol abgedampft, und die durch Kali abgeschiedene Base mit Wasserdampf übergetrieben. In dem wässrigen Destillat stellt die Base eine ölige Flüssigkeit von gelber Farbe dar, die noch mit unzersetztem α-Naphtylamin verunreinigt ist, und auch noch in starkem Masse diesen Geruch besitzt. Die mit Aether extrahierte Base wurde vermittels Kali von Wasser befreit, der Aether abdestilliert und der Rückstand fractioniert. Das so er-

haltene Product bildet eine ölige Masse von braungelber Farbe. Der Geruch nach α-Naphtylamin war noch deutlich wahrnehmbar. Beim längeren Stehen an der Luft sowohl, wie in zugeschmolzenen Gefässen scheint die Base sich zu zersetzen. Verunreinigung des erhaltenen Productes sowie mangelhafte Ausbeute veranlassten mich, den Versuch abzuändern.

Versuch II.

Um eine vollständige Hydrierung herbeizuführen, versuchte ich, durch Anwendung von Amylalkohol eine höhere Temperatur zu erlangen. Der Versuch gestaltete sich in seinem weiteren Verlaufe genau so wie der erste. Die erhaltene Base ging constant bei 265° über. Die Ausbeute aber war immer noch sehr gering und das erhaltene Product noch unrein. Der Versuch, dieses durch wiederholte Destillation zu reinigen, musste bei der geringen Ausbeute unterbleiben.

Versuch III.

Der Versuch wurde abermals abgeändert, und zwar zunächst in der Absicht eine bessere Ausbeute zu erhalten, ohne Rücksicht auf beigemischte Verunreinigungen. In einem geräumigen Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, wurden 12gr. gut gereinigtes und in kleine Stücke zerschnittenes Natrium gebracht, und dann durch einen Tropftrichter die siedend heisse Lösung von 15 gr. Naphtylamin in 100—120 gr. Amylalkohol zufliessen lassen. Die sehr starke Reaction wurde vorsichtig mit Wärme unterstützt, und zwar so lange, bis alles Natrium verschwunden war. Zu Anfang der Reaction bemerkt man eine Dunkelfärbung der Masse, die bald von dunkelgrün in gelbbraun übergeht. Am offenen Ende des Kühlers lässt sich vermittels Curcuma deutlich Ammoniak nachweisen. Die Masse ist nach beendeter Reaction dickflüssig und überzieht sich beim Erkalten mit einer Kruste. Dies Erstarren kann man leicht vermeiden, indem man mehr Alkohol — 150—170 gr. — in Anwendung bringt, was aus verschiedenen Gründen sehr zu empfehlen ist. Denn

bei Anwendung grösserer Mengen Alkohols ging die Hydrierung stets ungleich schneller und durchgreifender von statten, und man läuft nicht so leicht Gefahr, durch Zerspringen der Gefässe infolge Anhaftens der dicken breiigen Masse Verluste zu erleiden. Die ganze noch heisse Lösung wurde dann so schnell als möglich in Salzsäure haltiges Wasser gegossen und tüchtig durchgeschüttelt. Der von der wässrigen Flüssigkeit abgehobene Alkohol wurde, da die Ausbeute trotz aller Abänderung eine geringe blieb, näher untersucht. Es stellte sich hierbei heraus, dass die grösste Menge der Base als salzsaures Salz hier in Lösung gehalten wurde. Der Alkohol wurde nun so lange mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, als er noch etwas an dieses abgab. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde dann mit Natronlauge zerlegt, und die durch Ausaethern erhaltene Base nach Abdunsten des Lösungsmittels fractioniert. Die Thatsache nun, dass ein grosser Teil des salzsauren Salzes im Amylalkohol in Lösung gehalten wird, und dass das Ausaethern der Base nach ihrer Abscheidung durch Natronlauge viel Zeit und Arbeit — gar häufig entstehen dicke Emulsionen die nur durch Auspressen in Tuchfiltern zu beseitigen sind — in Anspruch nimmt, und überdies nicht dazu geeignet ist, ein von Amylalkohol möglichst reines Product zu liefern, veranlasste mich, ein neues Verfahren in Anwendung zu bringen, das in kurzer Zeit beträchtliche Mengen äusserst reiner Base zu liefern im stande ist.

Darstellung des Tetrahydro-α-Naphtylamins.

$C_{10} H_7 \cdot H_4 \cdot NH_2$.

15 g. α Naphtylamin in 160 bis 180 g. wasserfreiem Amylalkohol gelöst, werden in vorher besprochener Weise mit 12 gr. Natrium in Reaction gebracht, und zwar wird, um jede Abkühlung der siedend heissen Lösung zu vermeiden, der Tropftrichter zweckmässig entfernt, die Gesammt-Flüssigkeit in den Kolben gegossen, und dieser

schnell mit dem Kühler verbunden. Ist alles Natrium verschwunden, so wird die noch heisse braungelb gefärbte Masse in reines Wasser gegossen und durchgeschüttelt, um das hierbei sich bildende Alkoholat zu zersetzen. Der vom Wasser abgehobene Amylalkohol wird in einem Kolben mit Salzsäure angesäuert und dann so lange abdestilliert, bis sich in dem Gefässe eine Krystallabscheidung bemerkbar macht. Man lässt etwas erkalten, um eine bessere Ausscheidung der Krystalle zu ermöglichen, und bringt dann diese auf ein Saugfilter, um den Amylalkohol zu entfernen. Die letzten Spuren desselben werden durch Auswaschen mit Aether beseitigt. Die oben erwähnte wässrige Lösung, die nach dem Abheben des Alkohols zurückbleibt enthält kaum nennenswerthe Spuren des salzsauren Salzes aufgelöst, die ohne jedes Bedenken vernachlässigt werden können. Die nach dem Auswaschen mit Aether an der Luft getrocknete Krystallmasse hat eine gelbe bis hellgelbe Farbe, und besitzt, wenn sie noch nicht lange genug an der Luft ausgebreitet gelegen hatte, stets noch einen schwachen Geruch nach Amylalkohol, der selbst durch öfteres nochmaliges Behandeln mit Aether nicht ganz verschwindet. Um jedoch eine ganz reine Base hieraus zu erhalten, bedarf es keiner weiteren Reinigung. Man braucht nur das Salz in Wasser zu lösen, wenn nötig zu filtrieren, und die Base mit viel Natronlauge in Freiheit zu setzen. Man setzt desshalb einen Ueberschuss von Natronlauge zu, weil die Base in reinem Wasser etwas, in concentrierter Natronlösung aber so gut wie unlöslich ist. Durch Extrahieren mit Aether erhält man je nach der Reinheit eine hellgelbe oder auch farblose Lösung, aus der man nach dem Abdestillieren des Aethers die Base über Bariumoxyd fractioniert. Die nach dieser Methode erzielten Resultate ergeben sich wie folgt:

Zur Verarbeitung kamen 225 gr technisches α-Naphtylamin. Hieraus erhielt ich statt der berechneten 266,5 gr 213 gr noch unreines salzsaures Salz. Aus diesem wiederum erhielt ich 135 gr vollständig reine Base, die

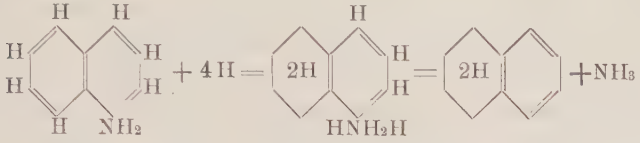
bei einer ganz constanten Temperatur innerhalb 2er Grade übergegangen war.

Die Rückverwandlung der freien Base in salzsaures Salz geschieht am besten nach folgender Methode: Die Base wird in reinem Aether gelöst und dann unter guter Kühlung tropfenweise concentrierte Salzsäure zugesetzt. Die unter fortwährendem Umrühren sich ausscheidende Krystallmasse wird durch Waschen mit Aether gereinigt. Sie bildet eine schneeweisse Masse von sehr kleinen Krystallgebilden.

Nebenprodukte.

Die bei der Hydrierung stattfindende Reaction ist in keinem der beobachteten Fälle eine glatte, d. h. nicht alles in Anwendung gebrachte α-Naphtylamin wird quantitativ in die Hydrobase übergeführt. Schon das bei allen Versuchen stets, wenn auch nur in geringer Menge auftretende, so doch deutlich nachweisbare Ammoniak lehrte, dass der Hauptprocess von einem secundären begleitet war. Durch die Hydrierung werden dem Naphtylaminmolekül 4 Wasserstoffe additionell incorporiert unter Auflösen 2er doppelten Bindungen. Ein Blick auf die Structurformel eines vierfach hydrierten α-Naphtylamins lehrt, dass dies in der verschiedensten Art und Weise geschehen kann. In der Einleitung zu dieser Abhandlung wurde bereits vorübergehend auf die Existenz der auf diese Weise entstehenden isomeren Derivate hingewiesen. Die Hydrierung kann aber auch noch in einem anderen Sinne erfolgen, sie kann eine Abspaltung von Gruppen oder Seitenketten zur Folge haben. Die Bildung von Ammoniak und ein aus den Rückständen erhaltener Kohlenwasserstoff bestätigte die Richtigkeit dieser Thatsachen. Genau so wie bei den β-Naphtylamin wandert auch hier ein Wasserstoffatom zu dem Kohlenstoffatom, welches die Amidogruppe trägt unter Bildung eines im stickstoffhaltigen Kerne hydrierten α-Naphtylamins. Der Unterschied besteht nur darin, dass die auf diese Weise

gebildeten Körper nicht beständig sind, und sofort Ammoniak abspalten. Ein Blick auf die nachstehende Formel mag diesen Vorgang erklären:



Hiebei muss es zuerst noch dahin gestellt bleiben, wo die beiden anderen Wasserstoffatome Stellung genommen haben. Der nach Austritt von Ammoniak hinterbleibende Kohlenwasserstoff ist als ein Dihydronaphtalin zu bezeichnen.

Zu seiner Isolierung wurde durch die saure amylalkoholische Mutterlauge, die von dem noch stark verunreinigten salzsauren Salze abgesaugt war, ein Dampfstrom getrieben, welcher bis auf die zurückbleibenden Verunreinigungen alles mit fortführte. Das Destillat wurde nun ausgeäthert, und die über Kali getrocknete Lösung abdestilliert. Es hinterblieb ein immer noch unreines Product in geringer Menge zurück, das sich unzweifelhaft durch seine Reaction bei der Bromierung, sowie durch seinen Geruch nach Naphtalin als identisch erwies mit dem vor einiger Zeit von Bamberger und Lodter[1]) dargestellten Dihydronaphtalin. Eine genaue Analyse, sowie eine Bestimmung des Siedepunktes konnte leider wegen der geringen Menge der Substanz nicht stattfinden. Doch ist die Natur des Körpers durch verschiedene Reactionen ohne allen Zweifel festgestellt.

Das Tetrahydro-α-Naphtylamin.

$C_{10}\,H_7\,H_4\,NH_2$

Die Base ist in reinem Zustande eine farblose dickflüssige ölige Masse, welche keinen Geruch nach α-Naphtylamin besitzt und nur schwach nach Dimethylanilin riecht. Sie siedet bei 275° unter 712 mm Druck. Sie ist beim

[1]) Bamberger und Lodter. Berl.-Ber. XX. 1705.

längeren Stehen an der Luft unbeständig und scheint sich sogar in hermetisch verschlossenen Röhren in Gegenwart von wenig Luft unter Bräunung zu zersetzen. Ihr specifisches Gewicht ist bei 16° 1.0625. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. In Wasser löst sie sich etwas und kann hieraus durch Natronlauge wieder abgeschieden werden. Im Gegensatze zu ihrem β-Isomeren zeigt sie stark reducierende Eigenschaften. Eine alkoholische Silberlösung wird von ihr beim Erwärmen, Platin- und Goldchlorid schon in der Kälte zu Metall reduciert. Daher scheitern alle Versuche, Doppelverbindungen dieser Edelmetalle mit der Base zu erhalten. Fehlingsche Lösung erleidet keinerlei Veränderung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1639 gr gaben 0.4885 CO_2 und 0.1348 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{11}NH_2$	Gefunden
C = 81.63	81.29.
N = 8.85	9.13.

Die Salze des Tetrahydro-α-Naphtylamins.

Von den Salzen sind folgende in reinem Zustande dargestellt:

1.

Das salzsaure Tetrahydro-α-Naphtylamin. $C_{10}H_{11}NH_2$. HCl.

Mit Salzsäure verbindet sich die Base zu einem gut krystallisierenden in Wasser sehr leicht löslichen, in Siedetemperatur sich zersetzenden Salze von weisser Farbe. Es ist in Salzsäure schwer löslich, und kann daher durch diese aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden werden. Es stellt weisse, perlmutterglänzende Tafeln dar, über die Herr Professor Groth folgendes mitzuteilen die Güte hatte:

Krystallsystem: tetragonal.

Quadratische Tafeln, gebildet von der Basis und dem Prisma. Durch die Basis sieht man das etwas gestörte Interferenzbild der Airy'schen Spiralen. Die Tafeln be-

stehen demnach aus Aneinanderlagerungen von rechts- und linksdrehender Substanz.

Analyse.

0.28389 gr — exsiccatortrocken — gaben 0.2223 gr Chlorsilber entsprechend 0.05499 gr Cl.

Berechnet für $C_{10} H_{11} NH_2 . HCl$,	Gefunden
Cl = 19.33 %	19.37 %

2.

Das schwefelsaure Tetrahydro-α-Naphtylamin $C_{10} H_{11} NH_2 . [H_2 SO_4]^{1/2} + {}^1/_2 H_2O$.

Schwefelsäure erzeugt mit der freien Base ein ebenfalls gut krystallisierendes Salz von schneeweisser Farbe. Es ist jedoch wesentlich schwerer in Wasser löslich als das salzsaure. Bei Siedetemperatur zersetzt es sich ebenfalls. Sogar schon beim längeren Stehen an der Luft scheint es, wie das salzsaure Salz auch, eine partielle Zersetzung zu erleiden, indem der Geruch nach α-Naphtylamin wieder auftritt.

Krystallhabitus: Kleine, weisse, stark glänzende Blättchen oder flache, breite, atlasglänzende Nadeln, je nachdem es aus seiner wässerigen Lösung langsam oder schnell ausfiel. Das schwefelsaure Salz sowohl wie das salzsaure rufen, in die Nase gebracht, heftiges Niesen hervor.

Analyse:

0.579 gr lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0160 gr Wasser.

Berechnet für $C_{10} H_{11} NH_2 [H_2 SO_4]^{1/2} + {}^1/_2 H_2O$,	Gefunden
H_2O 2.24 %	2.76 %

0.1385 gr wasserfreie Substanz gaben 0.0850 gr Bariumsulfat, entsprechend 0,02918 gr $H_2 SO_4$

Berechnet für $C_{10} H_{11} NH_2 [H_2 SO_4]^{1/2}$.	Gefunden
SO_3 = 20.4 %	21.06 %

3.

Das oxalsaure Tetrahydro-α Naphtylamin.

$C_{10} H_{11} NH_2 COOH.$

$C_{10} H_{11} NH_2 COOH.$

Oxalsaures Ammoniak fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes einen Niederschlag von weissen glänzenden Nädelchen, welche leicht in heissem Wasser löslich sind. Beim Erkalten bilden sich kleine zu einem Büschel vereinigte glänzende Nadeln.

Analyse.

0.2463 gr. — exsiccatortrocken — lieferten 16.1 ccm Stickstoff bei b = 720 mm und t = 10.7°.

Berechnet für $C_{10} H_{11} NH_2 COOH$ $C_{10} H_{11} NH_2 COOH$	Gefunden
N = 7.29%	7.37%

Noch leichter wie das schwefelsaure und salzsaure Salz zersetzt sich in wässriger Lösung das oxalsaure, indem sehr bald beim Kochen seiner Lösung starker α-Naphtylamingeruch auftritt, und kleine dunkelgefärbte Oeltröpfchen an der Oberfläche der Flüssigkeit erscheinen. die aus regeneriertem α-Naphtylamin bestehen und beim Erkalten erstarren.

4.

Das pikrinsaure Tetrahydro-α-Naphtylamin

$C_6 H_2 (NO_2)_3 OH. C_{10} H_{11} NH_2.$

Pikrinsäure erzeugt blassgelbe kleine Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Beim Erkalten scheiden sich glänzende netzartig verzweigte gelbe Nadeln ab.

Analyse:

0.2458 gr. — exsiccatortrocken — lieferten 33.6 ccm Stickstoff bei b = 716 mm und t = 12°.

Berechnet für $C_{10} H_{11} NH_2 C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$	Gefunden
N = 14.89%	15.25%

5.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{10} H_{11} NH_2 HCl. Hg Cl_2.$

Quecksilberchlorid erzeugt in einer Lösung von salz-

saurem α-Tetrahydronaphthylamin einen in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Niederschlag von unregelmässig begrenzten, atlasglänzenden, silberweissen Tafeln.

Analyse:

0.3525 gr. — exsiccatortrocken — lieferten 0,1815 gr. Hg S, entsprechend 0.1564 Hg

Berechnet für $C_{10} H_{11} NH_2 . HCl . Hg Cl_2$	Gefunden
Hg = 44%	44.38%

Ferrocyankalium bildet einen weissen, bald blaugrün werdenden Niederschlag, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende Nadeln aus.

Platinchlorid scheidet in der Kälte beim längeren Stehen, in der Wärme sofort einen schwarzgrünen bis dunkelvioletten Niederschlag ab, der durch teilweise Reduction des $Pt Cl_4$ zu Pt und durch Bildung des von Piria[1]) und später auch von Schiff[2]) beschriebenen Oxynaphtamin oder Naphtamëin von der Formel $C_{10} H_9 NO$ entstanden ist. Letzteres ist in Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Chloroform mit grüner Farbe löslich. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt es als eine amorphe schwarze Masse von starkem Glanze. Dass der entstandene Niederschlag wirklich identisch war mit dem von Schiff dargestellten Naphtamëin, lehrte eine eingehende Vergleichung meines Präparates mit dem nach Schiffs Methode aus salzsaurem Naphtylamin und Platinchlorid erhaltenen Körper. Es verhält sich also bei dieser Reaction die Hydrobase genau so wie die gewöhnliche. Der einzige Unterschied, der zwischen beiden hier besteht, ist der, dass bei dem Hydrosalz die Entstehung des Niederschlages in der Kälte längere Zeit braucht.

Nimmt man statt $Pt Cl_4$ aber $Fe Cl_3$, so liefern die Salze beider Basen ebenfalls einen Niederschlag von je-

[1]) Annalen **78**. 64. [2]) Annalen **101**. 92 und **129**. 255.

doch azurblauer Farbe, die sich bald verändert. In Cloroform löst sich der Niederschlag ungemein leicht mit prachtvoller purpurroter Farbe. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt dieselbe dunkle amorphe Masse. Beim Erhitzen auf 100° im Trockenapparat ballen sich die einzelnen Partikelchen in sonderbarer Weise zu kleinen, stark glänzenden, schrotähnlichen Kügelchen zusammen.

Dichromsaures Kali fällt schon in der Kälte dunkelbraune bis schwarze Flocken.

Goldchlorid zu einer Lösung eines Hydrosalzes zugesetzt verursacht zunächst keine Fällung. Nach wenigen Augenblicken — schon in der Kälte — trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenes Gold.

Derivate des Tetrahydro-α-Naphtylamins.

1.

Phenyl-α-tetrahydronaphtylthioharnstoff.

$$CS<\begin{matrix}NH\ (C_6\ H_5)\\ NH\ (C_{10}\ H_{11})\end{matrix}.$$

Phenylsenföl, in etwas Aether gelöst, wurde mit der aequimolekularen Menge ebenfalls in Aether gelöster Base versetzt, und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit schied sich ein Krystallbrei aus, der aus weissen Nadeln bestand. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt er dicke, stark glänzende, concentrisch angeordnete, weisse Prismen dar. S.P. = 152°. Er ist leicht in Alkohol löslich ebenso in Benzol.

Analyse:

0.1623 gr. — exsiccatortrocken — gaben 14.1 ccm Stickstoff bei b = 720 mm, t = 7°.

	Berechnet für $CS<\begin{matrix}NH\ (C_6\ H_5)\\ NH\ (C_{10}\ H_{11})\end{matrix}$	Gefunden
N =	9.92 %	9.97 %

2.

Phenyl-α-tetrahydronaphtylharnstoff.

$$CO<\begin{matrix}NH\ (C_6\ H_5)\\ NH\ (C_{10}\ H_{11})\end{matrix}.$$

Phenylcyanat wurde in etwas wasserfreiem Aether gelöst und mit der molekularen berechneten Menge ebenfalls in Aether gelöster Base zusammengebracht. Es entstand unter starker Wärmeentwickelung sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Benzol umkrystallisierte. S.P = 192°. Der reine Körper stellt radial faserförmig angeordnete spitze Nädelchen von weisser Farbe dar. Beim Umkrystallisieren in Benzol hinterblieb eine weisse amorphe Masse. Beim langsamen Erkalten scheiden sich aus dem Lösungsmittel zuerst kleine runde Kügelchen ab, an die später kleine spitze Nädelchen concentrisch anschiessen. In Alkohol löst sich das ganze Gebilde leicht auf, und scheidet hieraus kleine Nadeln wieder ab.

Analyse:

0.1209 gr. — exsiccatortrocken — gaben 11.6 ccm Stickstoff bei b = 708 mm und t = 7.

Berechnet für $CO<\begin{matrix}NH\ (C_6\ H_5)\\ NH\ (C_{10}\ H_{11})\end{matrix}$		Gefunden
N =	10.53%	10.83%

3.

Di-α-tetrahydronaphtylthioharnstoff.

$$CS<\begin{matrix}NH\ (C_{10}\ H_{11})\\ NH\ (C_{10}\ H_{11})\end{matrix}$$

6 gr Base wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 3—4 gr CS_2 längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht, bis Schwefelwasserstoffentwickelung aufhörte. Beim Erkalten scheiden sich schöne, concentrisch gruppierte Nadeln von weisser Farbe ab. Dieselben wurden auf einer porösen Thonplatte getrocknet und mehreremale in Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigen den Schmelzpunkt 168°—169°. Die Mutterlauge, die

noch Substanz enthält, wurde nochmals gekocht, und die abgeschiedenen Krystalle in derselben Weise gereinigt.

Krystallhabitus: zu Büscheln gruppierte, seidenglänzende, verfilzte Nadeln. Sie sind in kaltem und heissem Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Analyse:

0.172 gr. — exsiccatortrocken — gaben 13.4 Stickstoff bei b = 703 mm und t = 7°.

Berechnet für $CS<^{NH\ (C_{10}\ H_{11})}_{NH\ (C_{10}\ H_{11})}$	Gefunden
8.34	8.73

Cyansaures Kali KO CN wirkt auf die Salze der Hydrobase in ähnlicher Weise ein. 1 Molekül Sulfat, in heissem Wasser gelöst, wurde mit der heissen Lösung von 1 Molekül KO CN versetzt. Es entstand sofort ein voluminöser weisser Niederschlag. Nachdem mit Wasser ausgewaschen war, wurde mehrere Male aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man feine weisse Nadeln von farrenkrautartiger Gruppierung. SP = 229°—230°.

Rhodannatrium CSN Na in heissem Wasser gelöst, wurde in aequivalenter Menge zu 1 Molekül ebenfalls in heissem Wasser gelösten Rhodannatrium zugesetzt und die kaum sich trübende Flüssigkeit zur Trockene bei 100° verdampft. Der Rückstand wurde noch längere Zeit bei 100° erhitzt und mit warmem Wasser ausgelaugt. Nach dem Reinigen in kochendem Alkohol erhält man weisse, durch einander gewachsene Nadeln.

Das α-Tetrahydroacetnaphtalid.

$(CH_3{-}{-}CO) \cdot NH\ C_{10}\ H_{11}$.

Das Acetylradical lässt sich sehr einfach in die Hydrobase einführen. 12 gr Base wurden mit 15 gr Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Es trat zunächst starkes Erhitzen ein, ohne dass irgend welche weitergehende Reac-

tion in der Lösung zu bemerken war. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade erstarrt die Masse zu Wawellit-artigen Nadeln, die sich beim weiteren Erhitzen wieder auflösen. Die Flüssigkeit wurde ein Tag lang im Wasserbade erhitzt, um eine möglichst vollständige Reaction zu erzielen. Die Masse erstarrt dann beim Erkalten zu einem Brei von büschelförmig angeordneten Nadeln. Sie blieb mit Wasser stehen und wurde aus Alkohol, in dem sie ungemein leicht löslich ist, mehreremale umkrystallisiert. In reinem Zustande sind es lange seidenglänzende, verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 158 °.

Eine andere Darstellungsmethode, die bedeutend leichter und schneller zum Ziele führt, ist folgende: 6 gr salzsaures Salz, 3 gr geschmolzenes essigs. Natrium und 6 gr Essigsäureanhydrid wurden in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kölbchen 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle kann man nach dem Versetzen mit Wasser auf dem Filter absaugen. Statt Alkohol kann man auch Benzol anwenden, in welchem sich der Körper sehr leicht löst. Aus einer solchen Lösung in Benzol scheidet der Körper sich in langen, spitzen, filzartig verzweigten, seideglänzenden, asbestartigen Nadeln aus. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich, in heissem dagegen löst er sich etwas auf und krystallisiert hieraus wie aus Benzol. Beim Reinigen bedient man sich mit Vorteil der letzten Methode, die, wenn sie auch wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Wasser sehr umständlich und zeitraubend ist, doch ein äusserst reines Product liefert.

Die Acetylverbindung wird von Permanganat in wässeriger Lösung nach dem Versetzen mit kohlensaurem Natron momentan oxydiert. In Aether und Chloroform ist sie ebenfalls leicht löslich.

Analyse.

0.1485 gr. — exsiccatortrocken — lieferten 10.3 ccm Stickstoff bei b = 711 mm und t = 12 °.

Berechnet für $(CH_3\,CO)\,NH\,C_{10}\,H_{11}$	Gefunden
N = 7.41%	7.69%

Mit Brom liefert die Acetylverbindung ein Monobromderivat, das von besonderen Interesse bei der Constitutionsfrage der Base ist, und unter diesem Capitel später erörtert werden soll.

α-Hydronaphtol.

$C_{10}\,H_{11}\,.\,OH.$

Das salzsaure Salz der Hydrobase kann leicht und glatt diazotiert werden. Durch Zersetzung der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Diazoverbindung erhält man ein Product, das alle charakteristischen Eigenschaften eines Phenols zeigt, und in geeigneter Verbindung mit anderen Körpern prachtvolle gelbe und rote Farbstoffe liefert, mit deren Darstellung und Erforschung Herr Bordt beschäftigt ist.

Wenn auch schon ein kurzer Vergleich zwischen den bis jetzt besprochenen Derivaten der α-Hydrobase und ihren speciellen Eigenschaften mit den analogen der β-Hydrobase gewisse Unterschiede der beiden Isomeren kennen gelehrt hat — ich erinnere blos an die starke Reductionsfähigkeit des Tetrahydro-α-Naphtylamins im Hinblick auf die vollständige oder doch wenigstens sehr bedeutende Untähigkeit des β-Tetrahydronaphtylamins in dieser Art und Weise zu reagieren, — so tritt dieser Unterschied in dem Hydronaphtol, respective in den Versuchen diesen Körper zu erhalten, um so schärfer und deutlicher hervor. Bamberger und Müller[1]) ist es trotz der grössten Sorgfalt und mannigfaltiger Abänderung der Versuche nicht gelungen, von einem vierfach hydrirten Derivate des β-Naphtylamins zu dem Tetrahydro-β-naphtol zu gelangen. Ein Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl beim Einwirken von salpetriger Säure lässt sich unter keinen Umständen bewerkstelligen.

Zwar kann man durch directe Hydrierung des ge-

[1]) Bamberger und Müller, Berl. Ber. XXI. 1115

wöhnlichen β-Naphtols leicht und mühelos ein β-Hydronaphtol erhalten, doch ist das Verhalten der beiden Isomeren Hydrobasen salpetriger Säure gegenüber, besonders dazu geeignet, einen tiefen Blick in die Verschiedenartigkeit dieser interessanten Körper zu thun.

Darstellung des Tetrahydro-α-Naphtols.

In das mit Wasser zu einem sehr dünnen Brei angerührte schwefelsaure Salz wurde durch einen Tropftrichter unter guter Kühlung und fortwährendem Schütteln eine berechnete Menge in Wasser gelösten Natriumnitrits tropfen lassen. Zu Anfang löst sich ganz allmählig der Krystallbrei auf. Gegen Ende der Reaction verschwindet die beim jedesmaligen Eintröpfeln entstehende und gleich wieder verschwindende braunrote Farbe immer schwerer, und es scheidet sich eine braunrote Masse aus. Nach längerem Stehenlassen wurde die ganze Masse in schwefelsaurer Lösung mittels Dampf übergetrieben, und das Destillat, welches das gebildete Naphtol enthielt, ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine weisse amorphe Masse, welche den Geruch des gewöhnlichen Naphtols besitzt. Sie wurde verschiedene Male in Natronlauge gelöst, und durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Die so gereinigte Masse zeigt den Schmelzpunkt 68°—69°. Bei 264°—265° unter 705 mm Druck siedet das Hydronaphtol und lässt sich fractionieren. Gewöhnliches Naphtol schmilzt bei 95° und siedet bei 278° bis 280°. Das übergegangene Product erstarrt zu weissen eisblumenartigen Nadeln, die sich beim längeren Stehen an der Luft phenolartig rot färben. Von den Reactionen des Hydronaphtols, die in ihrem Gesammtbild die Eigenschaften der aromatischen Phenole deutlich erkennen lassen, sind folgende erwähnenswert.

1) Mit Eisenchlorid: Die Lösung bleibt zuerst in der Kälte klar. Nach längerem Stehenlassen, schnell beim Erwärmen färbt sie sich gelb rot, und scheidet gelb-

weisse Flocken ab. Gewöhnliches Naphtol liefert sofort einen violetten Niederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenballt.

2) Mit Chlorkalk: Gewöhnliches Naphtol liefert einen violetten Niederschlag; Hydronaphtol dagegen eine äusserst dünne, gelblich-weisse, milchige Trübung, die sich beim Kochen zusammenballt.

In geeigneter Verbindung mit Chromophorengruppen liefert das Hydronaphtol Farbstoffe, die in der Nüancirung sich von denen des gewöhnlichen Naphthols unterscheiden.

Ueber die Krystallformen des Hydronaphtols ist durch die gütige Mitteilung des Herrn Professor Groth folgendes bekannt:

Krystallsystem: monosymmetrisch. Reguläre Tafeln der Combination:

$a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$.

Einmal wurde eine kleine matte Fläche einer Hemipyramide beobachtet.

$$\left.\begin{array}{l} a : b = 90^0\ c \\ a : c = 80^0\ c \\ a : o = 65^1/_2{}^0 c \end{array}\right\} \text{Gemessen.}$$

Vollkommen spaltbar nach $a\{\bar{1}00\}$.

Durch die Spaltungsfläche treten beide optische Axen mit kleinem Winkel aus. Ihre Mittellinie ist wenig geneigt zur Normale der Platte.

Analyse:

0,2244 g gaben 0,6633 CO_2 und 0,166 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{11}OH$:	Gefunden:
C = 80,81 %	80,62 %
H = 8,11	8,21

Rückoxydation der Base.

Durch den Process der Hydrierung sind dem Naphtalinmolekül 4 Wasserstoffatome additionell zugeführt worden. In welcher Weise dies geschehen ist zunächst bei der Frage der Rückoxydation der Base wenig von Belang.

Es handelt sich hier nur darum: Ist ein 4 fach hydriertes α-Naphtylamin im stande, geeigneten oxydierenden Agentien gegenüber seinen additionell aufgenommenen Wasserstoff wieder abzugeben?

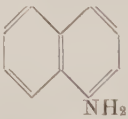
Die anfänglich versuchte Oxydation mittels dichromsaurem Kali lieferte kein Resultat, wenigstens war kein α-Napthtylamin direkt nachweisbar. Da aber die Frage nach den Festigkeitsverhältnissen, unter denen die 4 Wasserstoffatome im Hydronaphtylamin gebunden sind, sowie die Möglichkeit, durch die Oxydation einen Einblick in die Constitution dieses Körpers zu erhalten, von weittragender Bedeutung waren, so wurden die Versuche in einer anderen Art und Weise wiederholt. Dabei benutzte ich Beobachtungen, welche Schiff und Piria [1]) über die Einwirkung oxydierender Agentien wie CrO_3. $FeCl_3$. u. s. w. auf die Salze des α-Naphtylamin gemacht hatten. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass jedesmal nebeneinander eine Lösung gewöhnlichen salzsauren Naphtylamins und salzsauren Hydronaphtylamin mit einem und demselben Körper in Reaction gebracht wurden. Auch diese Versuche ergaben nicht die erhofften Resultate, wenngleich auch neue Unterschiede zwischen der einfachen und der hydrierten Base aufgefunden wurden. Lässt man die obengenannten Reagentien auf beide Salzlösungen einwirken, so erhält man ein in beiden Fällen gleiches Resultat: Es entsteht das noch wenig oder gar nicht untersuchte Oxynaphtamin oder Naphtamëin, dem Schiff die Formel $C_{10}H_9NO$ [2]) zuschreibt, deren Richtigkeit aber um so mehr angezweifelt werden darf, da bei verschiedenen Analysen verschiedene Werte gefunden wurden. Bei einer Untersuchung über die Constitution kann daher das Oxynaphtamin keinen genügenden Aufschluss geben. Wohl hatte eine Oxydation stattgefunden, nicht aber ein Abbau des Naphtylamincomplexes zu einem bekannten Körper, über dessen Constitution man ohne alle Zweifel im Klaren ist. Und da gerade dieser

[1]) Annalen **101**, 92 und **78**, 64. [2]) Annalen **129**, 255.

zuletzt angedeutete Weg in den meisten Fällen schnell zum Ziele führt, so beendigte ich die Reihe dieser Versuche, und verliess ein Gebiet, auf dem noch wenig unanfechtbare Thatsachen vorhanden sind, und auf welchem ich öfters andere als die von Schiff und Piria angegebenen Resultate fand, obgleich ich genau nach Vorschrift arbeitete. Auf den Gesammtzweck dieser Arbeit hat es indess keinen weiteren Wert, auf diese Verschiedenheiten einzugehen, da sie nur sehr geringes Interesse bieten. Die Oxydation der Hydrobase und eine einspruchsfreie Aufklärung ihrer Constitution wurde wider alles Erwarten schnell und leicht bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat erhalten.

Ueber die Constitution des Tetrahydro-α-naphtylamins.

Ein Blick auf die von Kekulé angegebene Formel für das α-Naphtylamin, die bei allen Betrachtungen als die verständlichste zu Grunde gelegt sei:



lehrt, dass bei einer an und für sich begrenzten Zufuhr von Wasserstoffatomen, diese immer in einer ganz gesetzmässigen Art und Weise erfolgen muss. Es können nur eine paare Anzahl von Wasserstoffatomen additionell aufgenommen werden, und zwar entsprechen 2 Atome der Sprengung je einer doppelten Bindung. Die Theorie sagt somit eine grosse Anzahl isomerer Dihydro-, Tetrahydro- etc. Verbindungen voraus. Bekannt hiervon ist bis jetzt in der α-Reihe nur eine Tetrahydro-Verbindung, die ihre 4 Wasserstoffatome im Molekül in verschiedener Anordnung enthalten kann. So sind wir nun zunächst vor die Frage gestellt: Sind die 4 Wasserstoffatome nur in einem

Kerne des Naphtalincomplexes aufgenommen, oder sind sie in beiden verteilt? Dass in letzterem Falle die Verteilung eine gleiche sein muss, dass also ein jeder Ring 2 Atome des additionellen Wasserstoffes enthalten muss, bedarf wohl keiner weiteren Erklärung, da ja mit der Sprengung einer doppelten Bindung die Addition 2er Wasserstoffatome gleichbedeutend ist. Sind aber alle 4 Atome in einen Ring eingewandert, so müssen wir weiter fragen: welchem Ringsysteme haben sie den Vorzug gegeben, dem stickstofffreien oder dem die Amidogruppe enthaltenden?

Zur Entscheidung der Frage, ob der Körper partiell hydriert sei oder nicht, benutzte ich das im Vorhergehenden schon erwähnte von Bamberger und Lodter ausgearbeitete Verfahren, nach welchem partiell hydrierte Körper im stande sind, Brom additionell in sich aufzunehmen, und beim Erwärmen mit alkoholischem Kali dieses Brom in Form von Bromwasserstoffsäure mit der grössten Leichtigkeit wieder abzuspalten, während für diejenigen hydrierten Körper, welche die aufgenommenen Wasserstoffatome in einem Kerne enthalten, diese Gesetzmässigkeit nicht stattfindet. War daher die erhaltene Tetrahydrobase partiell hydriert, so musste sie Brom additionell aufnehmen. Die entscheidenden Versuche wurden in folgender Weise vorgenommen:

Als Ausgangspunkt wählte ich das sehr leicht in Benzol und Chloroform lösliche Tetrahydroacetnaphtalid. 0,5 gr. dieser Substanz wurden in Chloroform gelöst und 4,2 gr. Brom in Chloroform zutröpfeln lassen. Die Flüssigkeit wurde unter fortwährendem Umschütteln in einer guten Kältemischung stehen gelassen. Die Bromfarbe verschwand sofort beim Eintröpfeln. Nach beendeter Reaktion wurde zur Entfernung des etwa überschüssigen Brom die Flüssigkeit mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die Chloroformlösung abgehoben, getrocknet und verdunstet. Es scheiden sich glasglänzende, stark lichtbrechende, wasserhelle Prismen aus, die in Al-

kohol leicht, in Benzol etwas schwerer löslich sind. Ich erhielt ungefähr 1,8 gr der Bromverbindung, deren Schmelzpunkt bei 180°—181° liegt. Um zu sehen, ob die Substanz im Stande ist, Brom abzuspalten, wurde, bevor alles Brom zugesetzt war, eine kleine Menge mit reinem, aus Kalium frisch bereitetem KOH geschüttelt, und die Chloroformlösung abgehoben. Die reine, farblose, wässrige Flüssigkeit wurde dann mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es entstand ein in Ammoniak schwer löslicher, weisser Niederschlag von Bromsilber. Die Substanz schien, da keine Bromwasserstoffabspaltung bemerkt werden konnte, das Brom substitutionell zu enthalten. Auch ist sie im stande nur mit einem Atom Brom in Reaktion zu treten, und nicht etwa ein Di- und Tribromderivat zu bilden. Diese Thatsache wurde auf ähnliche Weise entschieden:

Zu einer in Chloroform gelösten Portion der Acetylverbindung wurde vorsichtig so lange Brom in Chloroform zutröpfeln gelassen, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Nach völligem Abdunsten des Chloroforms und mehrmaligem Umkrystallisieren der hinterbleibenden Masse erhält man die oben schon beschriebenen Krystalle des Monobromderivates von dem Schmelzpunkte 180°—181°. Der Körper vermag kein zweites Atom Brom zu binden.

Da nun bei der Behandlung des bromierten Tetrahydroacetnaphtalids mit alkoholischem Kali keine Bromwasserstoffsäure nach Art der partiell hydrierten Körper abgespalten wurde, so konnte die vorliegende Substanz auch kein partiell hydriertes Derivat des α-Naphtylamins sein. Anstatt additionell war das Brom substitutionell in Verbindung getreten. Eine Analyse ergab für ein Monobromsubstitutionsproduct von der Formel $C_{10}H_{10}Br.NH(CO\,CH_3)$ die Zahlen

0.2710 gr. — exsiccatortrocken — gaben 0.1887 gr. Bromsilber entsprechend 0.8029 Brom.

Berechnet für $C_{10}H_{10}Br.NH\,CO\,CH_3$	Gefunden
Br = 29.7 %	29.6 %

Somit wäre, wenn die Bamberger'sche Reaction sich als einwurfsfrei erweist, über die Constitution des Tetrahydro-α-Naphtylamins das erste Licht verbreitet, und es erübrigt mir nur noch durch Beantwortung der zweiten Frage: Welchem Benzolringe haben die 4 Wasserstoffatome den Vorzug gegeben? den letzten Schleier hinwegzunehmen. Der Weg, der hierbei einzuschlagen war, konnte nur der sein: Durch Abbau musste das ursprüngliche System in andere zerlegt werden, von welchen eins die charakteristischen Wasserstoffatome so angeordnet enthalten musste, dass über ihre Stellung kein Zweifel mehr walten konnte. Die in vielen Fällen mit Vorteil angewandte Methode der Oxydation mittels Permanganat führte auch hier schnell zum Ziel.

Da eine Oxydation den verschiedenartigsten Verlauf nehmen kann, oftmals unter Bildung von Körpern, die in keiner ihrer Eigenschaften mehr an die Muttersubstanz erinnern, so konnte man auch im vorliegenden Falle die mannigfaltigsten Resultate erwarten. Die Thatsache aber, dass die Naphtalinabkömmlinge bei der Oxydation meistens so zerfallen, dass der eine der beiden Ringe aufgesprengt wird, und unter Intakterhaltung des zweiten Ringes gewöhnlich eine aromatische Dicarbonsäure entsteht, berechtigte auch bei dem Hydronaphtylamin zur Annahme, dass die Oxydation einen ähnlichen Verlauf nehmen müsse. Und diese Annahme war ja auch um so mehr berechtigt, als die isomere β-Hydrobase bei der Oxydation eine Säure lieferte, in welcher noch alle 10 Kohlenstoffatome des Naphtalins angetroffen werden, nämlich die Orthocarbonhydrozimmtsäure von der Formel:

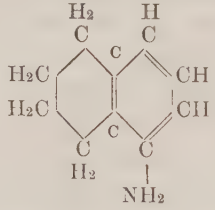
$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2—CH_2—COOH \\ COOH \end{cases}$$

Um so mehr muss es wundern, wenn alle diese Erwartungen getäuscht werden, und keine einzige der Voraussagen mehr zutrifft. Zwar entsteht bei der Oxydation eine Säure, die sich als eine Dicarbonsäure erweist, allein in ihr lässt sich keine Spur einer aromatischen Ab-

stammung mehr auffinden. Der Körper hat eine totale Umwälzung in seinem Charakter erfahren, er hat in seinen Oxydationsproducten nunmehr alle Eigenschaften der Derivate der Fettreihe. Die Oxydation hat unter Absprengung des die Amidogruppe enthaltenden Ringes auch den 2. geöffnet, und unter Beibehaltung aller diesem Ringe angehörenden 6 Kohlenstoffatome die Dicarbonsäure der 6. Reihe gebildet: die Adipinsäure.

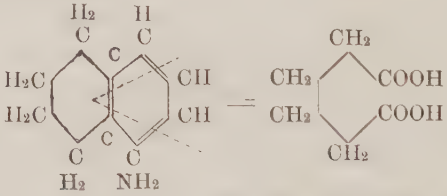
$$\begin{matrix} CH_2—CH_2—COOH. \\ CH_2—CH_2—COOH. \end{matrix}$$

Somit ist nun auch die letzte Ungewissheit über die Constitution des Tetrahydro-α-Naphtylamins beseitigt. Die 4 Wasserstoffatome sind in den stickstofffreien Ring eingewandert. Wir gelangen demnach zu nachstehender Formel:



Tetrahydro-α-Naphtylamin.

Der Process der Oxydation spielt sich also in nachstehender Formel ab:



Es ist dies eine Reactionserscheinung, die um so mehr befremden muss, als gerade das Tetrahydro-α-Naphtylamin vor seinem β-Isomeren sich dadurch auszeichnet, dass es bei allen chemischen Operationen seiner Natur als aromatische Verbindung treu geblieben ist.

Das Bild, das man nun nach der Hydrierung aus ihrem Verhalten sowie aus ihren Oxydationsproducten von den beiden Hydrobasen entwerfen kann, ist fürwahr

ein sonderbares: Bei ein und derselben Reaction zeigen beide stets ein verschiedenes Verhalten. Während die β-Hydrobase, die mit ihrer Hydrierung den Charakter eines Derivates der Fettreihe angenommen hat, bei der Oxydation eine aromatische Säure liefert, verhält sich die α-Verbindung gerade umgekehrt. Bei allen, in ihrer chemischen Zusammensetzung die verschiedensten Umänderungen hervorrufenden Reactionen wird niemals die Zugehörigkeit zur aromatischen Gruppe aufgehoben. Nur bei der Oxydation ist sie gezwungen, ihren Charakter zu ändern, und somit gewissermassen dasselbe Schicksal zu erfahren, dem die β Base gleich nach ihrer Hydrierung verfällt.

Die Oxydation der α-Base wurde mit Permanganat ausgeführt. Man erhält neben Adipinsäure auch noch Oxalsäure. Da die Bildung der Oxalsäure darauf schliessen liess, die angewandte Permanganatlösung bewirke einen weitergehenden Zerfall der zuerst entstandenen Oxydationsproducte, so wurden die vergleichenden Versuche mit Lösungen von verschiedenem Gehalte an $KMnO_4$ in verschiedener Concentration angestellt.

In geräumigen Kolben wurden je 12 gr. salzsaures Salz in der Kälte gelöst und die freie Base daraus mit etwas mehr als der berechneten Menge — ca. 18 gr — in Wasser gelöster krystallisierter Soda abgeschieden. Als Oxydationslösungen wurden verwandt:

I. 50 Permanganat in 1250 gr H_2O
II. 60 „ „ 1500 „ „
III. 70 „ „ 1750 „ „

Die Oxydation wurde so ausgeführt, dass unter steter Kühlung und fortwährendem Schütteln die Permanganatlösung tropfenweise zugesetzt wurde, und zwar musste vor Zusatz einer neuen Portion die Farbe der vorhergegangenen verschwunden sein. Verschwindet nach zweistündigem Stehenlassen die violette Farbe nicht mehr, so ist die Oxydation beendet. Zum Reindarstellen der gebildeten Oxydationsprodukte habe ich nach vielen Abänderungen der einzelnen Operationen eine Methode aus-

gearbeitet, die ich in Nachstehendem als Endresultat mitteilen will.

Ist mit Hülfe eines in die Flüssigkeit getauchten weissen Fliesspapierstreifens die violette Farbe des Permanganats nicht mehr nachweisbar, so filtrirt man die ganze Masse von dem Braunstein ab. Sollte jedoch noch unzersetztes Permanganat vorhanden sein, so ist es ratsam, dasselbe vor dem Filtrieren mit Alkohol zu zerstören. Der auf dem Filter zurückbleibende Braunstein wird 5—6 mal mit heissem Wasser ausgeschüttelt oder gekocht, und die Filtrate mit der Hauptmenge vereinigt. Nach genauem Neutralisieren mit Salzsäure oder besser mit Schwefelsäure wird die Flüssigkeit in grossen Schalen eingeengt, indem man zu ihrer Klärung Thierkohle zugesetzt hat.

Die nunmehr hellgelb gefärbte Masse wird filtriert und mit Aether ausgeschüttelt, um eventuell unzersetzte Base zu entfernen. Hierauf wird angesäuert und solange mit Aether ausgeschüttelt, als noch etwas an diesen abgegeben wird. Dies ist leicht daran erkennbar, dass eine kleine, auf einem Uhrglase verdunstete Portion, einen weissen Niederschlag hinterlässt. Die gelb gefärbte aetherische Lösung hinterlässt beim Abdestillieren eine braun-gelb gefärbte Masse, die sich leicht in kochendem Wasser löst und hieraus beim Erkalten in kleinen, spitzen, hellen Nadeln auskrystallisiert. Nach öfterem Reinigen erhält man schöne glänzende Nadeln von dem constanten Schmelzpunkt 149°. Es ist dies die reine Adipinsäure.[1])

Die nach dem Ausäthern zurückbleibende wässrige Lösung wurde genau neutralisiert, auf dem Wasserbade concentriert und mit einer Lösung von Kupfersulfat versetzt. In concentrierten Lösungen schied sich sofort, in verdünnten erst beim Erwärmen ein blass blau-grüner, krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde der

[1]) Der Schmelzpunkt chem. reiner Adipinsäure ist 149°—149.5° Ihr Erstarrungspunkt 144°.

Niederschlag in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Flüssigkeit liefert beim vorsichtigen Eindampfen im Kohlensäurestrom noch braun gefärbte lange Nadeln, die beim öfteren Umkrystallisieren in prachtvollen, dicken, glasglänzenden, lichtbrechenden Prismen erhalten werden, und welche über Schwefelsäure verwittern. Sie lösen sich ziemlich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Aether und besitzen den Schmelzpunkt 101.5° und sind reine Oxalsäure.

Neben der Oxalsäure entstehen noch andere Körper von untergeordneter Bedeutung, oder in so geringer Menge, dass man ihren Charakter nicht genau feststellen konnte. Eine Trennung aller dieser nebenbei entstehenden Körper gelingt nur durch eine fractionierte Krystallisation. So konnte ich z. B. folgende Phasen unterscheiden.

I. Krystallisation. S. P. 150°—171°. Durch öfteres Reinigen auf den constanten Schmelzpunkt 180.5° gebracht. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Krystalle. Form: Briefcouvertartig aussehende aus Lamellen bestehende Individuen, oder lamellenartig über und nebeneinandergelagerte Prismen, welche sich zu grösseren, gerieften Gebilden zusammensetzen.

II. Krystallisation: Dieselben Körper, etwas unreiner. S. P. 130°—160°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren S. P. 170°—180° Schliesslich auch 181.5°.

III. Krystallisation: Zolllange, glasglänzende, spröde Prismen. S. P. 101.5°, Verwittern über Schwefelsäure, und schmelzen dann bei 189.5° In kaltem Wasser leicht, in heissem leichter löslich.

IV. Krystallisation: Dieselben zolllangen, glasglänzenden Prismen S.P = 101,5°.

Die in Krystallisation II erhaltenen Körper erwiesen sich vorzugsweise als saures oxalsaures Kali, die in den letzten erhaltenen als reine Oxalsäure.

Analysen:

1. Adipinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2\ COOH \\ | \\ CH_2—CH_2\ COOH \end{array}$$

0,1832 gr. — exsiccatortrocken — gaben 0.3286 Kohlensäure und 0.1137 H_2O

Berechnet für $\begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2\ COOH \\ \vert \\ CH_2\text{-}CH_2\ COOH \end{array}$		Gefunden
C =	49.31 %	48.92 %
H =	6.85 „	6.89 „

2. Adipinsaures Silber.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—COO\ Ag \\ | \\ CH_2—CH_2—COO\ Ag \end{array}$$

0,1314 gr. — exsiccatortrocken — gaben 0.0946 Kohlensäure. 0,0274 Wasser, und 0.0787 Ag.

Berechnet für $\begin{array}{l} CH_2—CH_2\ COO\ Ag. \\ \vert \\ CH_2—CH_2\ COO\ Ag. \end{array}$		Gefunden
C =	20 %	19.63 %
H =	2.22 „	2.31 „
Ag =	60 „	60.04 „

3 Adipinsaures Kupfer[1])

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—COO \\ | \\ CH_2—CH_2—COO \end{array} > Cu$$

0.1200 gr. — exsiccatortrocken — gaben 0.0460 CuO entsprechend 0.036 Cu.

Berechnet für $\begin{array}{l} CH_2—CH_2—COO \\ \vert \\ CH_2—CH_2—COO \end{array} > Cu$	Gefunden
Cu = 30.43 %	30.42 %

[1]) Erwähnenswert ist, dass frisch bereitetes adipinsaures Kupfer eine hellblaue Farbe besitzt, die beim Stehen an der Luft in wässriger Lösung nach ungefähr 24 Stunden in eine tief azurblaue übergeht. Es wurde diese Erscheinung zur Erkennung der Adipinsäure benutzt.

4. Oxalsäure.

$$<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

0.207 gr. — exsiccatortrocken — lieferten 0.1984 Kohlensäure und 0.043 Wasser

Berechnet für $<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	Gefunden
C = 26,66%	26.14%
H = 2.22 „	2.21 „

Betreffs der Ausbeute an Adipinsäure scheint folgende Thatsache vorzuliegen: Wendet man mehr Permanganatlösung an, so erhält man mehr Adipinsäure und weniger Oxalsäure. Bei Anwendung einer 56 gr. $KMnO_4$ auf 1400 gr. Wasser enthaltenden Lösung erhält man annähernd gleiche Teile der beiden Säuren. Eine Lösung von 63 gr. $KMnO_4$ in 1600 H_2O liefert mehr Adipinsäure und nur sehr wenig Oxalsäure. Da es nicht ohne Interesse erschien eine quantitative Ausbeute an Adipinsäure, wenn auch nur annähernd zu bestimmen, so wurden mit 2 verschiedenen Lösungen zwei Versuche angestellt:

Versuch I.

12 gr. salzs. Salz, 18 gr. kryst. Soda und 82 gr. Permanganat im 2000 gr. Wasser.

Versuch II.

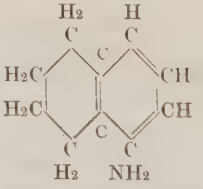
12 gr. salzs. Salz, 18 gr. kryst. Soda, und 40 gr. Permanganat in 1000 gr. Wasser.

Versuch I. lieferte 1.3 gr. sehr reine Adipinsäure. Versuch II dagegen nur 1 gr. noch unreine Säure. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man durch Vervollkommnen der Oxydationsmethoden eine bedeutend bessere Ausbeute erhalten, und dieses Verfahren zur Darstellung von Adipinsäure benützen kann.

Die nach sämmtlichen Krystallisationen vereinigten Mutterlaugen ergaben nach ihrer Concentration eine schwache Fluorescëinreaction.

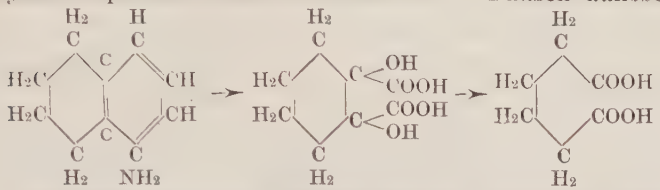
Schluss.

Durch die Oxydation des Tetrahydro-α-naphtylamins und die hiermit verbundene Entstehung der Adipinsäure ist der sicherste Beweis erbracht, dass die 4 additionellen Wasserstoffatome wirklich alle in einem Kerne und zwar in dem stickstofffreien anzutreffen sind. Weitere eingehendere Beweise über die eben angedeutete Structurformel sind nicht mehr nötig, da wohl einerseits ein besserer und schärferer Beweis für diese Thatsache nicht erbracht werden dürfte, und andererseits bezüglich der Lagerungen dieser 4 Wasserstoffatome in dem einen Ringe ein Blick auf die nachstehende Formel lehrt, dass weitere Diskussionen hierüber gegenstandslos geworden sind. Die 4 Wasserstoffatome können eben nur nach einem Schema angeordnet sein, und zwar so:



Ob nun die Entstehung der Adipinsäure wirklich so glatt von statten geht, oder ob sie erst durch eine weitergehende Oxydation von intermediären Producten resultiert, konnte nicht mit Gewissheit entschieden werden. Auch dürfte der Ausführung der Versuche, diese Producte zu isolieren, manche Schwierigkeiten hindernd in den Weg treten. Ein bei Erörterung dieser Fragen in Betracht kommender Körper wäre z. B. die Tartrophtalsäure, aus

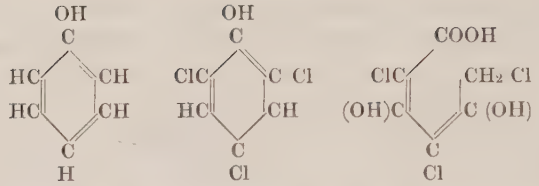
der erst die Adipinsäure entstehen würde. Der ganze Oxydationsprocess liesse sich dann in 2 Phasen auflösen.



So sonderbar und befremdend die Sprengung eines aromatischen Ringes unter gleichzeitiger Entstehung einer offenen Kohlenstoffkette, oder der Übergang eines aromatischen Derivates in ein solches der Fettreihe ist, so gehört diese Erscheinung dennoch keineswegs auf das Gebiet der Neuheiten. Solche Fälle wurden schon vielfach beobachtet. Aber die hierbei entstehenden offenen Kohlenstoffketten — und dies muss besonders betont werden — enthielten alle nur fünf oder sogar nur vier Kohlenstoffatome. Als Beisziel hierfür diene folgendes: Aus Brenzcatechin bildet sich nach Kekulé Tetraoxybernsteinsäure $COOH\ C{<}^{OH}_{OH}\ C{<}^{OH}_{OH}\ COOH$, ferner entsteht nach Angaben von Schreder aus Gallussäure beim Einwirken von Chlor Trichlorbrenztraubensäurehydrat: $C\,Cl_3\ C(OH)_2\ COOH$:, und nach Kekulé aus Phenol die Trichlorphenomalsäure $C\,Cl_3\,CO\,CH{=}{=}CH\,COOH$. Die Entstehungsprocesse aller dieser Körper haben diesgemeinsam, — wie ein Blick auf ihre Formeln lehrt — dass der aromatische Ring bei seiner Sprengung ein oder zwei Kohlenstoffatome einbüsst.

Eine Spaltung des Benzolkernes ohne gleichzeitige Kohlenstoffeinbusse ist dagegen bei allen in dies Gebiet einschlagenden Versuchen nur einmal beobachtet worden. Es ist die von Hantzsch[1]) durch Einwirken von Chlor auf Phenol erhaltene Trichlordioxyamenylsäure, die unter Annahme der Zwischenstufe des Trichlorphenols und Zersetzen desselben durch Wasser nach folgendem Schema entsteht.

[1]) Berl. Ber. XX 2785.



In der Adipinsäurebildung ist ein zweites Beispiel gefunden für eine ohne Kohlenstoffverlust vor sich gehende Sprengung eines aromatischen Ringes. Und dieses Beispiel erscheint viel einfacher und prägnanter als das von Hantzsch angegebene, bei welchem übrigens ein strenger Beweis für den Verlauf der Reaction, wie er angegeben ist, nicht erbracht ist.

Die Entstehung der Adipinsäure hat aber auch noch eine andere vielleicht wichtigere Bedeutung. Durch den Process der Adipinsäurebildung ist, — so sonderbar dies auch auf den ersten Augenblick erscheinen mag — ein analytischer Beweis geliefert, dass das Benzolmolekül wirklich 6 Kohlenstoffatome in ringförmiger Anordnung und Verkettung enthält. Zwar ist die Zahl der diesbezüglichen Beweise eine ausserordentlich grosse, doch sind sie alle synthetischer oder indirecter Natur. So condensiert sich Aceton unter geeigneten Bedingungen zu Mesitylen oder Trimethylbenzol. Hier ist also synthetisch aus einem Körper der Fettreihe ein aromatisches Ringsystem entstanden, das 6 Kohlenstoffatome an einander verkettet enthält. Die indirekten Beweise lassen sich alle dahin zusammenfassen, dass aus der Gleichwertigkeit aller 6 Wasserstoffatome oder der sie vertretenden Gruppen ein Rückschluss gemacht wird auf ein 6-gliedriges System.

Auch noch in einer dritten Bedeutung spielt die Adipinsäurebildung eine nicht zu unterschätzende Rolle: nämlich für die stets neue Streitfragen ans Tageslicht fördernde Theorie des Benzols, indem es einen wichtigen Factor des Beweismateriales bildet, vermöge dessen das Hexamethylen identisch erscheint mit dem Hexahydrobenzol.

Zum Schlusse bleibt noch, wenn wir zur allgemeinen Vergleichung der beiden Isomeren Hydrobasen zurück

kehren, eine Frage offen, die zu beantworten nicht ohne Interesse erscheint. Es ist dies die Frage nach den Festigkeitsverhältnissen, unter denen die 4 additionellen Wasserstoffatome in dem α und β-Hydronaphtylamin an den einzelnen Kohlstoffatomen anhaften. Der Versuch der Wegoxydation dieser Wasserstoffatome giebt hierüber eine schnelle und zweifellose Aufklärung. In der α-Base lassen sie sich leicht von oxydierenden Agentien entfernen. Bei der β-Base dagegen ist dies in keiner Weise möglich. Bei ihr müssen demnach die Wasserstoffatome sehr viel fester gebunden sein.